

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/012389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/06,
A61K 7/48, 7/11

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007801

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2004 (14.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 34 823.9 30. Juli 2003 (30.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE]; Carlstrasse
50, 52531 Uebach-Palenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Thomas
[DE/DE]; In den Rödern 26, 64297 Darmstadt (DE).
KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am Kaiserschlag
80, 64295 Darmstadt (DE). DUCHSCHERER, Anja
[DE/DE]; Pfortenstrasse 59, 65589 Hadamar (DE).
BEYER, Angelika [DE/DE]; Schönbornstrasse 8, 63857
Waldaschaff (DE). GRANER, Susanne [DE/DE];

Taunusstrasse 37, 64572 Büttelborn (DE). ALI AB-
DULLA HASSON, Tareq [DE/DE]; Mauerstrasse 92,
52064 Aachen (DE). LENDLEIN, Andreas [DE/DE];
Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE). KRATZ, Karl
[DE/DE]; Pestalozzistrasse 11, 41236 Mönchengladbach
(DE). JIANG, Hong-Yan [CN/DE]; Monheimsallee 1,
52062 Aachen (DE). MÖRSHEIM, Simone [DE/DE];
Burgstrasse 54 a, 52249 Eschweiler (DE). GHAZLAN,
Yasmin [DE/DE]; Schurzelterstrasse 525, 52074 Aachen
(DE).

(74) Anwalt: HAMMER, Jens; Grünecker, Kinkeldey, Stock-
mair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING HAIR WITH SHAPE MEMORY POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG MIT FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a retrievable hair styling using shape memory polymers. To this end, a composition containing a shape memory polymer (P) or a macromer (M) that can be crosslinked into a polymer is applied on the hair. The hair is arranged in a given (permanent) shape and the permanent shape is then fixed by chemical crosslinking of the macromer (M) by forming a shape memory polymer and/or by physical crosslinking of the polymer (P). The polymer (P) and the macromer (M) are formed by block copolymers consisting of at least one first block and at least two other blocks. The first block is a polyol selected from amongst the polyethers, dimendiol and the derivatives therefrom and polyesters from dicarboxylic acids with diols while in the other blocks it is polyester of hydroxycarboxylic acids or the lactones thereof. The macromer (M) has crosslinked areas and non-crosslinked, thermoplastic areas as well as a transition temperature (T_{trans}) after crosslinking. The polymer (P) has a hard segment with a first transition temperature (T_{trans}^1) above room temperature and a soft segment with a second transition temperature (T_{trans}^2) below that of (T_{trans}^1).

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein Formgedächtnispolymer P oder ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer M enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht, und anschliessend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers M unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert. Das Polymer P und das Makromer M werden gebildet aus Blockcopolymeren aus jeweils mindestens einem ersten Block und mindestens zwei weiteren Blöcken. Der erste Block ist ein Polyol und ausgewählt aus Polyethern, Dimerdiol und davon abgeleiteten Derivaten sowie aus Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen. Bei den weiteren Blöcken handelt es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen. Das Makromer M weist vernetzbare Bereiche sowie nicht vernetzbare, thermoplastische Bereiche und nach Vernetzung eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Das Polymer P weist ein hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T_{trans}^1 , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans}^2 , welche unterhalb von T_{trans}^1 liegt, auf.

WO 2005/012389 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von

5 Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel

10 unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die

15 Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe

20 Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer

25 Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung

30 ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten.

- 5 Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei erneutem erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften
10 der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

- Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für
15 eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine
20 weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren
25 zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

30

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer P und/oder mindestens ein

- vernetzbares Makromer M, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, enthält, auf das Haar aufgebracht wird,
- wobei das Polymer P und das Makromer M gebildet werden aus Blockpolymeren aus jeweils mindestens einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und mindestens zwei alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen; und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt,
- wobei das Makromer M
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
 - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind und
 - c) das nach Vernetzung gebildete Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist;
- und wobei das Polymer P
- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
 - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist;
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
 - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung eines Formgedächtnispoly-

mers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert wird.

- Ein Polyol im Sinne der Erfindung ist eine Verbindung,
5 welche mindestens zwei alkoholische Hydroxygruppen aufweist. Die Kohlenwasserstoffe können linear, verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Poly- und Oligoether sind polymere bzw. oligomere Verbindungen, deren organische Wiederholungseinheiten durch Ether-Funktionalitäten (C-
10 O-C) zusammengehalten werden. Im Sinne der Erfindung haben Polyether mindestens 4 Ethergruppen und mindestens 5 Wiederholungseinheiten und Oligoether eine, zwei oder drei Ethergruppen und 2 bis 4 Wiederholungseinheiten.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} oder
20 zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine
30 Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren

programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form
5 durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert.

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im
10 Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer
15 Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

20 Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht
25 sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

30 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere

Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem
5 ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden
10 Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad
15 der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der
20 Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen
25 zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können
30 zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von

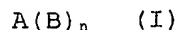
Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formge-
5 dächtnispolymere bestehen aus mindestens einem harten Segment und
mindestens einem weichen Segment und weisen mindestens zwei
Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} auf. Die Polymersegmente
sind vorzugsweise Oligomere oder Dihydroxykohlen-
wasserstoffe, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem
10 Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugs-
weise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Das Molekularge-
wicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis
1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000
bis 400000 betragen. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von
15 vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Bei
beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelz-
temperaturen T_m oder um Glasübergangstemperaturen T_g
handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres
Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis
20 der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist
vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens
20. Die untere Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise
größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens
30°C, besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens
25 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten
die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der
deformierten oder aus der temporären Form erfolgt. T_{trans}
liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu
erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei
30 Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte,
thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform
auftritt. Geeignete Bereiche für T_{trans} sind z.B. von 25 bis
100°C, von 30 bis 75°C, von 35 bis 70°C oder von 40 bis
60°C. Die obere Übergangstemperatur T'_{trans} liegt über T_{trans} und

ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird. T'_{trans} liegt
5 vorzugsweise soweit oberhalb von T_{trans} , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten
10 Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt T'_{trans} mindestens 10°C , besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb T_{trans} . Die Differenz zwischen T'_{trans} und T_{trans} kann beispielsweise von 10 bis 80°C , von 20 bis 70°C oder
15 von 30 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für T'_{trans} sind z.B. von 40 bis 150°C , von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C .

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter
20 Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} und die Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C , bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C . Das Aufbringen der
25 Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der
30 Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremartig oder wachsartig.

Geeignete Polymere P sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol, oder von einem Dimerdiol abgeleitet ist, B einen Poly(hydroxycarbonsäure)block, und n eine Zahl größer gleich zwei, vorzugsweise 2, 3 oder 4 bedeuten. Bevorzugt sind B-A-B Triblockpolymere, insbesondere Blockpolymere mit einem einzigen Polyolblock als Mittelblock, zwei endständigen Polyesterblöcken aus Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen sowie mit endständigen alkoholischen Hydroxygruppen.

A steht bevorzugt für Polyalkylenglykolether von mehrwertigen Alkoholen, Poly(tetrahydrofuran), Dimerdiol, Dimerdiololigoethern und Oligoesterdiolen (Dihydroxyoligoester). Die Polyalkylenglykolether haben vorzugsweise 2 bis 6 C-Atome pro Alkylengruppe, besonders bevorzugt sind Poly(ethylenglycol) (PEG) und Poly(propylenglycol) (PPG). Dimeriol ist die Bezeichnung für alpha,omega-C36-Diole, die durch Dimerisierung von Oleylalkohol oder durch Hydrierung von Dimerfettsäuren hergestellt werden können. Dimerfettsäure ist eine Mischung aliphatischer, verzweigter oder cyclischer C36-Dicarbonsäuren (Dimersäure), herstellbar durch Dimerisierung von Oleinsäure oder Tallölfettsäure (TOFA). Dimerdiol ist erhältlich z.B. unter der Handelsbezeichnung Sovermol® 908. Dimerdiololigoether sind Oligomere von Dimerdiol, herstellbar durch säurekatalysierte Dehydratisierung von Dimerdiol. Bevorzugt sind Dimere, Trimere und Tetramere von Dimerdiol. Geeignete Handelsprodukte sind z.B. Sovermol® 909 mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 oder Sovermol® 910 mit einem Molekulargewicht von ca. 2000.

- Oligoesterdiole (Dihydroxyoligoester) sind Reaktionsprodukte einer Oligomerisierung einer Dicarbonsäure mit einem Diol, wobei das Reaktionsprodukt zwei Hydroxygruppen aufweist. Geeignete Dicarbonsäure sind beispielsweise C3- bis C20-Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatische C4- bis C10-Dicarbonsäuren. Aliphatische Dicarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Malonsäure, bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Aromatische Dicarbonsäure sind z.B. Phtalsäure und Terephtalsäure. Diolkomponenten der Oligoesterdiole sind z.B. C2- bis C30-Diole, vorzugsweise aliphatische C5- bis C20-Diole. Geeignet sind auch Glycerinmonoester, insbesondere Monoester von Glycerin mit aliphatischen C2- bis C30-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C5- bis C20-Monocarbonsäuren.
- Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann gebildet werden aus Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Monohydroxymonocarbonsäuren, die bis zu 30 C-Atome aufweisen können sowie aus deren Lactonen oder Lactiden.
- Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann auch ein Copolymer aus zwei oder mehr verschiedenen Hydroxycarbonsäuren sein. Hydroxycarbonsäuren können sein: gesättigte oder ungesättigte aliphatische Hydroxycarbonsäuren, aromatische Hydroxycarbonsäuren, alpha-Hydroxycarbonsäuren, beta-Hydroxycarbonsäuren, omega-Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyfettsäuren. Alpha-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Glykolsäure, Milchsäure oder Mandelsäure. Beta-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. beta-Hydroxyalkansäuren wie z.B. beta-Hydroxybuttersäure oder beta-Hydroxyvaleriansäure. Hydroxyfettsäuren sind z.B. 12-Hydroxystearinsäure oder Ricinolsäure. Aromatische Hydroxysäuren sind beispielsweise Hydroxybenzoesäuren, z.B. Salicylsäure.

B steht bevorzugt für Poly(ϵ -caprolacton), Polylactiden, Polyglycoliden, Poly(lactid-co-glycolid), Poly(pentadecalacton), Poly(caprolacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-caprolacton). Ein insbesondere bevorzugter, erfindungsgemäß einzusetzender Polyester ist ein Polyester auf der Basis von Lactideinheiten oder Pentadecalactoneinheiten.

Bevorzugte Blockcopolymere sind solche der allgemeinen Formel

$$\text{HO}-[\text{B1}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-]_{n1}[\text{Y}-\text{O}-]_{n2}[\text{C}(=\text{O})-\text{B2}-\text{O}-]_{n3}\text{H} \quad (\text{Ia})$$

B1 und B2 sind gleich oder verschieden und stehen für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40, vorzugsweise mit 2 bis 20 C-Atomen. Y steht für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise für Ethylen- und/oder Propylengruppen, oder für einen Block aus Dimerdiol, Dimerdiololigoether oder Oligoesterdiol, und wobei n_1 , n_2 und n_3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer oder gleich Null sind, wobei sowohl n_2 als auch die Summe n_1+n_3 größer als Null sind.

Besonders bevorzugt sind Polymere der Formel (Ia), wobei B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n_1 , n_2 und n_3 größer Null sind und so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Polymers größer oder gleich 2000 ist. Geeignet sind z.B. Blockcopolymere mit einem Polyethylenglykolmittelblock und Endblöcken aus Polymilchsäure oder Poly- ϵ -caprolacton, wobei die Endblöcke an den Enden mit Hydroxygruppen substituiert sind, der Mittelblock ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000, vorzugsweise 2000 bis 10000 aufweist und das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers von 2000 bis 50000, vorzugsweise von 3000 bis 25000 beträgt.

Der Vorteil der Copolymere mit Blockstruktur ist, dass sich die unterschiedlichen Eigenschaften und Funktionen der Blöcke in einem Polymer kombinieren lassen. Die Eigenschaften der Blöcke, wie z.B. die Hydrophilie, die Affinität zum Haar oder die Schalttemperatur, lassen sich dabei unabhängig voneinander einstellen.

Zur Herstellung der Blockcopolymere kann beispielsweise ein oligomeres oder polymeres Diol als difunktioneller Initiator für eine ringöffnende Polymerisation (ROP) verwendet werden. Der Initiator stellt dann den A-Block dar. Als Initiator werden bevorzugt Polyetherdiole eingesetzt, welche in verschiedenen Molgewichten kommerziell erhältlich sind. Bevorzugt verwendet wird PEO oder PEG mit einem Molgewicht von 4000 bis 8000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 6000 und 8000 g/mol, was der A-Blocklänge entspricht.

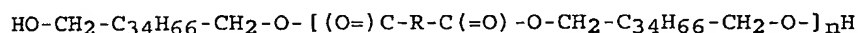
Weitere, bevorzugte Diole sind

- Dimerdiol (Dimerfettdiol), kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen Sovermol® 908, mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol. Die Herstellung von Dimerdiol ist bekannt. Dimerdiol kann beispielsweise durch Hydrierung von dimerer Ölsäure und/oder deren Ester gemäß der deutschen Patentschrift DE-B 17 68 313 hergestellt werden. Die allgemeine Formel lautet $\text{HO-CH}_2\text{-C}_{34}\text{H}_{66}\text{-CH}_2\text{-OH}$.
- Dimerdiololigoether, kommerziell erhältlich unter den Handelsnamen Sovermol® 909, mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 g/mol, und Sovermol® 910, mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 g/mol. Die allgemeine Formel lautet $\text{HO-CH}_2\text{-C}_{34}\text{H}_{66}\text{-CH}_2\text{-O-}[\text{CH}_2\text{-C}_{34}\text{H}_{66}\text{-CH}_2\text{-O}]_n\text{H}$ wobei n eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 ist.
- Oligoesterdiole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 6000 g/mol, die ausgehend von Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis synthetisiert wurden. Bei den Diolen auf Fettbasis handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte

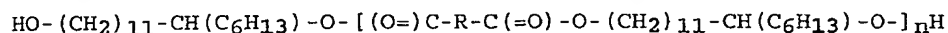
- aliphatische C₂- bis C₁₄-Diöle, 12-Hydroxystearylalkohol, Dimerfettdiol, Dimerfettdiololigoether mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 2000, und Glycerinmonoester mit Oleinsäure, Stearinsäure oder Laurinsäure. Bei den
- 5 Dicarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um Dimerfettsäure, Adipinsäure und Azelainsäure.

Die Oligoesterdiöle der folgenden allgemeinen Formeln sind geeignet:

- 10 Oligoesterdiöle des Dimerdiöls:

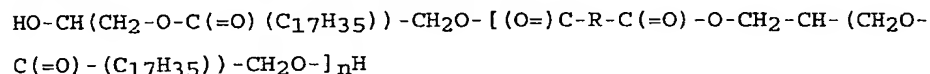


Oligoesterdiöle des 12-Hydroxystearylalkohols:



- Insbesondere bevorzugt sind Hydroxystearylalkohol-adipat-diöl und
- 15 Hydroxystearylalkohol-azelaat-diöl.

Oligoesterdiöle des Glycerolmonostearats:



- In allen Formeln steht R für lineare, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 36 C-Atomen und n für Zahlen größer oder
- 20 gleich 1, vorzugsweise größer oder gleich 2.

- Die Herstellung von Oligoesterdiölen aus Diölen und Dicarbonsäuren ist im Stand der Technik bekannt. Die
- 25 Herstellung kann mit oder ohne Einsatz von Katalysatoren erfolgen. Als Katalysatoren können alle Veresterungskatalysatoren wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure verwendet werden. Auch Zinn-Verbindungen wie Zinndioctoat, Zinnoxid und Zinnoxalat bzw. Titanverbindungen wie z.B. Titan(IV)isopropoxid können in Frage
- 30 kommen.
- Bevorzugt sind p-Toluolsulfonsäure und Titan(IV)isopropoxid.

- Zur Einführung der B-Blöcke können zyklische Ester oder Diester verwendet werden, wie beispielsweise Dilactid, Diglycolid, p-Dioxanon, ϵ -Caprolacton, ω -Pentadecalacton oder deren Mischungen. Bevorzugt verwendet wird Dilactid, *L,L*-Dilactid oder ω -
- 5 Pentadecalacton. Die Reaktion erfolgt bevorzugt in der Masse, optional unter Zusatz eines Katalysators, wie beispielsweise Dibutylzinn(IV)oxid, Dibutylzinn(IV)dilaurat, Zinn(II)dilaurat, Zinn(II)octanoat, Titan(IV)isopropoxid oder Lithiumchlorid. Bevorzugt sind Dibutylzinn(IV)oxid und Zinn(II)octanoat,
- 10 insbesondere Dibutylzinn(IV)oxid. Wenn ein Katalysator eingesetzt wird, dann kann das in Mengen von 0,1 bis 0,3 mol% erfolgen. Da viele der möglichen Katalysatoren, insbesondere die Zinnverbindungen toxisch sind, muss bei einem Einsatz der Triblockcopolymere in Materialien für den kosmetischen oder
- 15 medizinischen Bereich der im Copolymer verbleibende Katalysatorrest entfernt werden. Die jeweiligen Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann bekannt und durch die nachfolgenden Beispiele illustriert.
- 20 Die B-Blocklänge kann über das molare Verhältnis von Monomer zu Initiator variabel eingestellt werden. Der Gewichtsanteil an A-Blöcken in den Blockcopolymeren beträgt vorzugsweise 40 bis 90 %.
- 25 Weitere geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise Multi-blockcopolymere, die erhältlich sind durch Reaktion eines Diols als Initiator (Block A) zunächst mit einem ersten Monomer (Block B), dann mit einem zweiten Monomer (Block C).
- 30 Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise auch sternförmige Blockcopolymere, die erhältlich sind, wenn anstelle des Diols ein Triol oder Tetrol als Initiator verwendet wird. Als trifunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches Glycerin-ethoxylat bzw. Glycerin-

propoxylat oder Glycerin-propoxylat-b-ethoxylat mit einem Molgewicht von 200 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 1000 und 3000 g/mol. Als tetrafunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches

5 Pentaerythrit-ethoxylat bzw. Pentaerythrit-propoxylat oder Pentaerythrit-propoxylat-b-ethoxylat mit einem Molgewicht von 200 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 500 und 2000 g/mol. Grundsätzlich sind auch Diblockcopolymere geeignet.

10

Die beschriebenen Blockcopolymere sind an den Enden bevorzugt mit Hydroxygruppen ausgestattet. Durch Derivatisierung mit einer chemisch vernetzbaren Gruppe lassen sich Endgruppen X erzielen, sodass man vernetzbare Makromere M erhält, z.B.:

15

$$P \text{ ---> Derivatisierung ---> } M$$

bzw.

$$A(B)_n \text{ ---> Derivatisierung ---> } A(B-X)_n$$

Bevorzugte chemisch vernetzbare Gruppen sind ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen. Radikalisch

20 polymerisierbare Gruppen sind z.B. Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Sie können beispielsweise eingeführt werden durch Veresterung mit geeigneten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder durch Veretherung mit geeigneten ungesättigten Alkoholen. Durch Veresterung mit Methacrylsäurechlorid bzw.

25 Acrylsäurechlorid oder Methacrylsäureestern bzw. Acrylsäureestern lassen sich Methacrylat- oder Acrylatendgruppen erzielen.

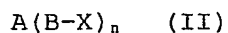
Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das

30 Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion,

z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder
5 Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit
10 der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete kovalent vernetzbare Formgedächtnispolymere (Makromere M) weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur T_m oder um eine Glasübergangstemperatur T_g
15 handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Die
20 Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C , besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder
25 aus der temporären Form erfolgt.

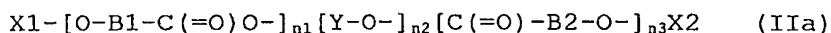
Geeignete Makromere M sind z.B. solche der allgemeinen Formel



30 wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol, oder von einem Dimerdiol abgeleitet ist, B einen

Poly(hydroxycarbonsäure)block, n eine Zahl größer gleich zwei und X eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe bedeuten. A und B können dieselbe Bedeutung wie in Formel (I) haben. X ist bevorzugt ausgewählt aus ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. n ist vorzugsweise 2, 3 oder 4. Bevorzugt sind X-B-A-B-X Triblockmakromere, insbesondere Blockpolymere mit einem einzigen Polyolblock A als Mittelblock, zwei endständigen Polyesterblöcken B aus Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen sowie mit endständigen Acrylat- oder Methacrylatgruppen X.

Bevorzugte Blockcopolymere sind solche der allgemeinen Formel (IIa)



X1 und X2 sind wie bei Formel (II) gleich oder verschieden und stehen für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen, vorzugsweise für ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen. B1 und B2 sind gleich oder verschieden und stehen für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40, vorzugsweise mit 2 bis 20 C-Atomen. Y steht für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise für Ethylen- und/oder Propylengruppen, oder für einen Block aus Dimerdiol, Dimerdiololigoether oder Oligoesterdiol, und wobei n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer oder gleich Null sind, wobei sowohl n2 als auch die Summe n1+n3 größer als Null sind.

Besonders bevorzugt sind Makromere der Formel (IIa), wobei X1 und X2 Acrylat oder Methacrylat sind, B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und n3 größer

Null sind und so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Makromers größer oder gleich 2000 ist. Geeignet sind z.B. Blockcopolymere mit einem Polyethylenglykolmittelblock und Endblöcken aus Polymilchsäure oder Poly-ε-caprolacton, wobei
5 die Endblöcke an den Enden mit Methacrylatgruppen substituiert sind, der Mittelblock ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 20000. Vorzugsweise 2000 bis 10000 aufweist und das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers von 2000 bis 50000, vorzugsweise von 3000
10 bis 25000 beträgt.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten mindestens eines der oben genannten Polymere M oder vernetzbaren Makromere M in einer Menge von vorzugsweise
15 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich Makromere, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

25
$$R-(B')_n-X3 \quad (III)$$

wobei R für einen monovalenten organischen Rest, X3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und $-(B')_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. X3 ist vorzugsweise eine Acrylat-
30 oder Methacrylatgruppe. Das Segment $(B')_n$ steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

Besonders bevorzugt sind endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykolmonoalkylether, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind, z.B. Poly(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren.

Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden.

Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche

Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis

6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in
5 verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie
beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion,
einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines
Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines
Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder
10 W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%,
bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem
15 Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind
niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch
deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe
wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie
ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende
20 Treibmittel, wie N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend
genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit
25 Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung
versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche
Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer
Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen.
Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise
30 eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener
elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische
Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische
Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion

des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
5 Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine
übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird
mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln
verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne
Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist
10 als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der
Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind
solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer
Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels
ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann
15 beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein
Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine
20 gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10,
besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels
beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders
bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als
dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS,
25 Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche
Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine
30 wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von
vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe
sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von
7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole,
Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie

Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95

10 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

15 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von
20 geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl
25 die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um
30 organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

- Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe,
- 5 aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience
- 10 Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.
- 15 Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm , insbesondere 3 bis
- 20 150 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm . Bevorzugt sind anorganische Pigmente.
- Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge
- 25 von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu
- 30 menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxymethyltrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyolacetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%,

außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew. %.

- 5 Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-
- 10 Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form.

- 15 Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge l_0 . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge l_1 . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge l_2 . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$.

20

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten

- 25 Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite,
- 30 glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1

Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

- 5 Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 20 liegen,

- 10 bevorzugt mindestens 25 oder mindestens 30, besonders bevorzugt zwischen 35 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

15

Beispiele

- Die Herstellung der in den folgenden Beispielen verwendeten Triblockcopolymere erfolgt unter Verwendung der jeweiligen den Mittelblock bildenden Diolen als Initiator und Veresterung mit den
20 jeweiligen die Endblöcke bildenden Polyestern mittels üblicher Veresterungsreaktionen. Die mit zwei Hydroxyendgruppen substituierten Triblockcopolymere werden mit Methacrylsäurechlorid

zu den mit zwei Methacrylatgruppen substituierten Macromeren umgesetzt.

Herstellung eines Oligoesterdiols

- 5 Dicarbonsäure (1 mol) und Diol (1,2 bis 1,5 mol) werden bei 100 °C unter Rühren vermischt. Die Veresterungsreaktion wurde dann durch Zugabe von p-Toluolsulfonsäure (1 - 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse) gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur auf 40 °C abgekühlt und Methylenchlorid zum Lösen der
 - 10 Reaktionmasse zugegeben. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die mittleren Molmassen werden mittels GPC (Kalibrierung mit Polystyrol) bestimmt.
 - 15 Beispiele 1 bis 112
- Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Blockcopolymere in Ethanol/Wasser (50:50) oder Ethanol/Wasser/Aceton (45:45:10) hergestellt.

Mittel-block	Endblock	Mn	Beispiel Nr.	
			Endsubstituenten	
			Methacrylat	Hydroxygruppen
PEG-4k	PDL	6000	1	57
PEG-6k	PDL	8000	2	58
PEG-8k	PDL	10000	3	59
PEG-8k	PDL	12000	4	60
PEG-8k	P-LL-LA	10000	5	61
PEG-8k	P-LL-LA	9000	6	62
PEG-4k	P-DL-LA	10000	7	63
PEG-6k	P-DL-LA	10000	8	64
PEG-8k	P-DL-LA	10000	9	65

PEG-6k	PCL	8000	10	66
PEG-6k	PCL	10000	11	67
PEG-8k	PCL	10000	12	68
PEG-8k	PCL	12000	13	69
PEG-8k	PCL	15000	14	70
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA) 30:10	10000	15	71
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA) 20:20	10000	16	72
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA) 10:30	10000	17	73
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA) 30:10	10000	18	74
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA) 20:20	10000	19	75
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA) 10:30	10000	20	76
PEG-6k	P(CL-co-PDL) 30:10	10000	21	77
PEG-6k	P(CL-co-PDL) 20:20	10000	22	78
PEG-6k	P(CL-co-PDL) 10:30	10000	23	79
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL) 30:10	10000	24	80
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL) 20:20	10000	25	81
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL) 10:30	10000	26	82
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	10000	27	83
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	12000	28	84
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	15000	29	85
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	10000	30	86
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	12000	31	87

PEG-8k	PCL- <i>b</i> -P-DL-LA	15000	32	88
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	10000	33	89
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	12000	34	90
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	15000	35	91
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	10000	36	92
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	12000	37	93
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -P-LL-LA	15000	38	94
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -PPDL	10000	39	95
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -PPDL	12000	40	96
PEG-6k	PCL- <i>b</i> -PDL	15000	41	97
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -PPDL	10000	42	98
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -PPDL	12000	43	99
PEG-8k	PCL- <i>b</i> -PDL	15000	44	100
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	45	101
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	46	102
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	47	103
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	48	104
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	49	105
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	50	106
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	51	107
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	52	108
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	53	109
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	54	110
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	55	111
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	56	112

Beispiele 113 bis 200

- Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Block-
- 5 copolymere in Ethanol/Wasser/Aceton (25:25:50) hergestellt.

Mittelblock	Endblock	Mn	Beispiel Nr.

			Endsubstituenten	
			Methacrylat	Hydroxy
Dimerdiol	PPDL	5000	113	157
Dimerdiol	PPDL	10000	114	158
Dimerdiol	P-LL-LA	5000	115	159
Dimerdiol	P-LL-LA	10000	116	160
Dimerdiol	P-DL-LA	5000	117	161
Dimerdiol	P-DL-LA	10000	118	162
Dimerdiol	PCL	5000	119	163
Dimerdiol	PCL	10000	120	164
D-OEt 1000	PPDL	5000	121	165
D-OEt 1000	PPDL	10000	122	166
D-OEt 1000	P-LL-LA	5000	123	167
D-OEt 1000	P-LL-LA	10000	124	168
D-OEt 1000	P-DL-LA	5000	125	169
D-OEt 1000	P-DL-LA	10000	126	170
D-OEt 1000	PCL	5000	127	171
D-OEt 1000	PCL	10000	128	172
D-OEt 2000	PPDL	5000	129	173
D-OEt 2000	PPDL	10000	130	174
D-OEt 2000	P-LL-LA	5000	131	175
D-OEt 2000	P-LL-LA	10000	132	176
D-OEt 2000	P-DL-LA	5000	133	177
D-OEt 2000	P-DL-LA	10000	134	178
D-OEt 2000	PCL	5000	135	179
D-OEt 2000	PCL	10000	136	180
D-OEs 1000	PPDL	10000	137	181
D-OEs 1000	PCL	10000	138	182
D-OEs 1000	P-LL-LA	10000	139	183
D-OEs 1000	P-DL-LA	10000	140	184
D-OEs 2000	PPDL	10000	141	185
D-OEs 2000	PCL	10000	142	186
D-OEs 2000	P-LL-LA	10000	143	187

D-OEs 2000	P-DL-LA	10000	144	188
D-OEs 3000	PPDL	10000	145	189
D-OEs 3000	PCL	10000	146	190
D-OEs 3000	P-LL-LA	10000	147	191
D-OEs 3000	P-DL-LA	10000	148	192
D-OEs 4000	PPDL	10000	149	193
D-OEs 4000	PCL	10000	150	194
D-OEs 4000	P-LL-LA	10000	151	195
D-OEs 4000	P-DL-LA	10000	152	196
D-OEs 5000	PPDL	10000	153	197
D-OEs 5000	PCL	10000	154	198
D-OEs 5000	P-LL-LA	10000	155	199
D-OEs 5000	P-DL-LA	10000	156	200

Beispiele: Haarbehandlung mit Triblockcopolymeren

	1	2	3	4	5
Blockcopolymer 1	3 Gew. %				
Blockcopolymer 2		3 Gew. %			
Blockcopolymer 3			3 Gew. %		
Blockcopolymer 5				3 Gew. %	
Blockcopolymer 6					3 Gew. %
Behandlung	UV	UV	UV	UV	UV
Lösungsmittel	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50
T _{trans} [°C]	55, 83	55-60	55-60	40, 56	40, 56
Memory-Faktor M[%]	28	35	33	38	40

	6	7	8	9	10
Blockpolymer 9	3 Gew. %				
Blockpolymer 11		3 Gew. %			
Blockpolymer 15			3 Gew. %		
Blockpolymer 16				3 Gew. %	
Blockpolymer 17					3 Gew. %

Behandlung	UV	UV	UV	UV	UV
Lösungsmittel	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10
T _{trans} [°C]	50-55	50-55	50-55	50-55	50-55
Memory-Faktor M	30	40	28	28	25

	11	12	13	14
Blockcopolymer 58	3 Gew. %			
Blockcopolymer 61		3 Gew. %		
Blockcopolymer 62			3 Gew. %	
Blockcopolymer 66				3 Gew. %
Behandlung	Wärme	Wärme	Wärme	Wärme
Lösungsmittel	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W/Ac 45/45/10
T _{trans} , T' _{trans} [°C]	57, 85	40, 57	40, 56	44, 53
Memory-Faktor M	25	42	40	30

	15	16	17	18
Blockcopolymer 72	3 Gew. %			
Blockcopolymer 115		3 Gew. %		
Blockcopolymer 128			3 Gew. %	
Blockcopolymer 138				3 Gew. %
Behandlung	Wärme	UV	UV	UV
Lösungsmittel	Et/W 50/50	Et/W/AC 25/25/ 50	Et/W/AC 25/25/50	Et/W/AC 25/25/ 50
T _{trans} [°C]	50-60	50 - 60	50-60	50-60
Memory-Faktor M	40	20	28	30

Ac = Aceton, W = Wasser, Et = Ethanol

5 Haarbeschichtung und Herstellung der permanenten Form:

Eine mit Wasser befeuchtete Haarsträhne einer Länge von 20 cm wird auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung wird aufgetragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 min bei 70 °C mit oder ohne UV-Licht fixiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne

(aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm.

Herstellung der temporären Form und Wiederherstellung der permanenten Form:

Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt).

Zur erneuten Herstellung einer temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiele haarkosmetischer Mittel

Beispiel 1: Aerosol-Föhn-Lotion

A	B	C	
3,4 g	-	1,7 g	Blockpolymer Nr. 5
	3,4 g	1,7 g	Blockpolymer Nr. 61
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

Beispiel 2: Aerosol-Föhn-Lotion

A	B	C	
1,6 g	-	3,2 g	Blockpolymer Nr. 1

1,6 g	3,2 g	-	Blockpolymer Nr. 57
3,5 g	3,5 g	3,5 g	Amphomer [®] LV 71 ¹⁾
0,57 g	0,57 g	0,57 g	Aminomethylpropanol 95%ig
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

¹⁾ Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/
Methylmethacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als
Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

5

Beispiel 3: Aerosol-Föhn-Lotion

A	B	C	
3,4 g	1,7 g	-	Blockpolymer Nr. 66
-	1,7 g	3,4 g	Blockpolymer Nr. 10
3,335 g	3,335 g	3,335 g	Vinylacetat/Crotonsäure Copolymer (Luviset [®] CA 66)
0,378 g	0,378 g	0,378 g	Aminomethylpropanol 95%
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 65:35 mit Propan/ Butan
(2.7 bar) als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

10 Beispiel 4: Haarspray

A	B	C	
1,25 g	2,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
1,25 g	-	2,5 g	Blockpolymer Nr. 9
3,3 g	3,3 g	3,3 g	Luvimer [®] 100 P ¹⁾
0,844 g	0,844 g	0,844 g	Aminomethylpropanol 95%

0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

¹⁾ t-Butylacrylat/Ethylacrylat/ Methacrylsäure Copolymer

Die Wirkstofflösung wurde im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

5 Beispiel 5: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
6 g	3 g	-	Blockpolymer Nr. 63
-	3 g	6 g	Blockpolymer Nr. 7
11,9 g	11,9 g	11,9 g	Ethanol
0,14 g	0,14 g	0,14 g	Celquat [®] L200 ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4

Beispiel 6: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
3 g	6 g	-	Blockpolymer Nr. 62
3 g	-	6 g	Blockpolymer Nr. 6
11,9 g	11,9 g	11,9 g	Ethanol
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Gafquat [®] 755 N ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol

0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer

Beispiel 7: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 64
2 g	-	4,1 g	Blockpolymer Nr. 8
0,6 g	0,6 g	0,6 g	PVP/Vinylcaprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer (Aquaflex [®] SF 40)
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Aminomethylpropanol 95%
18,9 g	18,9 g	18,9 g	Ethanol
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

5 Beispiel 8: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
2,2	5,5	-	Blockpolymer Nr. 60
2,2	-	5,5 g	Blockpolymer Nr. 4
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
1,0 g	1,0 g	1,0 g	Abilquat [®] 3272 (Quaternium-80, 50%ig in Propylenglykol)

0,15 g	0,15 g	0,15 g	Betain
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 9: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
1,8	3,5	-	Blockpolymer Nr. 62
1,8	-	3,5 g	Blockpolymer Nr. 6
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
1,0 g	1,0 g	1,0 g	Abilquat® 3272 (Quaternium-80, 50%ig in Propylenglykol)
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 10: Aerosol-Schaumfestiger

A	B	C	
2,8 g	5,5 g	-	Blockpolymer Nr. 61
2,8 g	-	5,5 g	Blockpolymer Nr. 5
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 30)
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Celquat® L200 ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan

4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4

Beispiel 11: Non-Aerosol Föhnlotion

A	B	C	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2,3 g	-	4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Aristoflex [®] A ¹⁾
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

5 ¹⁾ Vinylacetat/Crotonsäure/Polyethylenoxid Copolymer

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 12: Non-Aerosol Föhnlotion

A	B	C	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 62
2,3 g	-	4,5 g	Blockpolymer Nr. 6
20 g	20 g	20 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid

Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser
----------	----------	----------	--------

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 13: Non-Aerosol Föhnlotion

A	B	C	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2,3 g	-	4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Polyquaternium-46 (Luviquat Hold)
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 14 Non-Aerosol Föhnlotion

A	B	C	
1,6 g	3,1 g	-	Blockpolymer Nr. 69
1,6 g	-	3,1 g	Blockpolymer Nr. 13
0,05 g	0,05 g	0,05 g	Celquat® L200
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil

0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 15: Non-Aerosol Föhnlotion

A	B	C	
2 g	4,1 g	-	Blockpolymer Nr. 62
2, g	-	4,1 g	Blockpolymer Nr. 6
1,0 g	1,0 g	1,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Polyquaternuim-46 (Luviquat Hold)
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 16: Nonaerosol Föhnlotion

A	B	C	
3 g	6 g	-	Blockpolymer Nr. 62
3 g	-	6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	2,0 g	2,0 g	Vinylcaprolactam/VP/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer (Advantage® S)
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser

- 10 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 17: Sprühfestiger

A	B	C	
3 g	6 g	-	Blockpolymer Nr. 62
3 g	-	6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	2,0 g	2,0 g	Amphomer®
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol
0,6 g	0,6 g	0,6 g	Aminomethylpropanol 95%
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

5

Beispiel 18: Sprühfestiger

A	B	C	
1,5 g	3 g	-	Blockpolymer Nr. 62
1,5 g	-	3,0 g	Blockpolymer Nr. 6
0,65 g	0,65 g	0,65 g	Amphomer®
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Celquat® L200
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol
0,6 g	0,6 g	0,6 g	Aminomethylpropanol 95%
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

10 Beispiel 19: Sprühgel

A	B	C	
2,6 g	5,2 g	-	Blockpolymer Nr. 63
2,6 g	-	5,2 g	Blockpolymer Nr. 7
20 g	20 g	20 g	Ethanol

0,1 g	0,1 g	0,1 g	Aminomethylpropanol 95%
0,2 g	0,2 g	0,2 g	PEG-40
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
1,5 g	1,5 g	1,5 g	Carbomer
Ad 70 g	Ad 70 g	Ad 70 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 20: Sprühgel

A	B	C	
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 52
2 g	-	4,0 g	Blockpolymer Nr. 6
3,0 g	3,0 g	3,0 g	VP/VA COPOLYMER (Luviskol VA 64)
18 g	18 g	18 g	Ethanol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Aminomethylpropanol 95%
0,2 g	0,2 g	0,2 g	PEG-40
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
1,5 g	1,5 g	1,5 g	Carbomer
Ad 70 g	Ad 70 g	Ad 70 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 21: Pump-Schaumfestiger

A	B	C	
2,8 g	5,5 g	-	Blockpolymer Nr. 52
2,8 g	-	5,5 g	Blockpolymer Nr. 6
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 22: Pump-Schaumfestiger

A	B	C	
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2 g	-	4,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Celquat® L200
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 23: Pump-Schaumfestiger

A	B	C	
2,2 g	4,4 g	-	Blockpolymer Nr. 64
2,2 g	-	4,4 g	Blockpolymer Nr. 8
2,4 g	2,4 g	2,4 g	Advantage® LC-E ¹⁾
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,4 g	0,4 g	0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer

5

Beispiel 24: Pump-Schaumfestiger

A	B	C	
2,6 g	5,1 g	-	Blockpolymer Nr. 70
2,6 g	-	5,1 g	Blockpolymer Nr. 14
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Luvimer® 30 E ¹⁾
0,05 g	0,05 g	0,05 g	Chitosan (C XII)
0,89 g	0,89 g	0,89 g	Aquaflex® SF 40 ²⁾
0,06 g	0,06 g	0,06 g	Aminomethylpropanol 95%

8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,4 g	0,4 g	0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

1) t-Butylacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure Copolymer

2) PVP/Vinyl Caprolactam/DMAc Acrylates Copolymer

- In den vorgenannten haarkosmetischen Mitteln kann jeweils
- 5 alternativ oder zusätzlich ein anderes der Blockpolymere Nr. 1 bis 200 enthalten sein.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

- PEG-4k, PEG-6k, PEG-8k: Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von
- 10 4000, 6000 bzw. 8000

PDL: Pentadecalacton; Lacton der 15-Hydroxypentadecansäure

PPDL: Poly(pentadecalacton), Poly(15-hydroxypentadecansäure)

P-LL-LA: Poly(L-Milchsäure)

P-DL-LA: Poly(DL-Milchsäure)

- 15 PCL: Poly(ϵ -caprolacton)

P(CL-co-LA): Poly(ϵ -caprolacton-co-DL-Milchsäure)

PCL-b-PPDL: Poly(ϵ -caprolacton)-block-Poly(pentadecalacton)

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

- 20 PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCL(10k)-DMA: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat

D-OEt 1000: Dimerdiol-oligoether $M_n = 1000$ (Sovermol 909)

D-OEt 2000: Dimerdiol-oligoether $M_n = 2000$ (Sovermol 910)

D-OEs 1000: Oligoester-diol $M_n = 1000$

- 25 aus Glycerolmonostearat und Azelainsäure

D-OEs 2000: Oligoester-diol $M_n = 2000$

aus Hydroxystearylalkohol und Adipinsäure

D-OEs 3000: Oligoester-diol $M_n = 3000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

D-OEs 4000: Oligoester-diol $M_n = 4000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

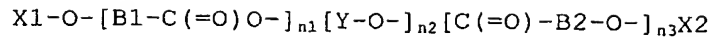
D-OEs 5000: Oligoester-diol $M_n = 5000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

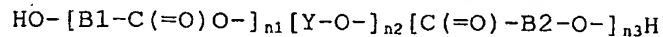
Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- 5 - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer P und/oder mindestens ein vernetzbares Makromer M, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, enthält, auf das Haar aufgebracht wird,
- 10 wobei das Polymer P und das Makromer M gebildet werden aus Blockpolymeren aus jeweils mindestens einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und mindestens zwei
- 15 alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt,
- 20 wobei das Makromer M
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind und
- 25 c) das nach Vernetzung gebildete Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist;
- und wobei das Polymer P
- 30 a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist;
- 5 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert wird.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Macromer M die Formel $A(B-X)_n$ und das Polymer P die Formel $A(B)_n$ aufweisen, wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem
- 15 Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol, abgeleitet ist, B einen Poly(hydroxycarbonsäure)block, n eine Zahl größer gleich zwei und X eine reaktive,
- 20 chemisch vernetzbare Gruppe bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass A ausgewählt ist aus Polyalkylenglykolethern von mehrwertigen Alkoholen, Poly(tetrahydrofuran), Dimerdiol,
- 25 Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen, B ausgewählt ist aus Poly(ϵ -caprolacton), Poly(pentadecalacton), Polylactiden, Polyglycoliden, Poly(lactid-co-glycolid),
- X ausgewählt ist aus ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen und
- 30 n 2, 3 oder 4 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer M die allgemeine Formel



oder das Formgedächtnispolymer P die allgemeine Formel



aufweisen, wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sind

- 5 und für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen,
B1 und B2 gleich oder verschieden sind und für
verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1
bis 40 C-Atomen stehen, Y für eine verzweigte, cyclische
oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen oder
10 für einen Polyesterblock aus Dicarbonsäure und Diol
steht und n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen
größer Null sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
15 X1 und X2 ethylenisch ungesättigte, radikalisch
polymerisierbare Gruppen sind, B1 und B2 für verzweigte,
cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-
Atomen stehen und Y für Ethylen- und/oder
Propylengruppen steht.

- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
X1 und X2 Acrylat oder Methacrylat sind, B1 und B2 für
verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-
Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und
25 n3 so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des
Makromers bzw. Polymers größer oder gleich 2000 ist.

7. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1
30 bis 6 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine
Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht
wird und

- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
8. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein
5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 7 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$R-(X')_n-A3$$
- 20 wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und $-(X')_n$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Formgedächtnispolymer P eingesetzt wird und die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} erfolgt und dass die

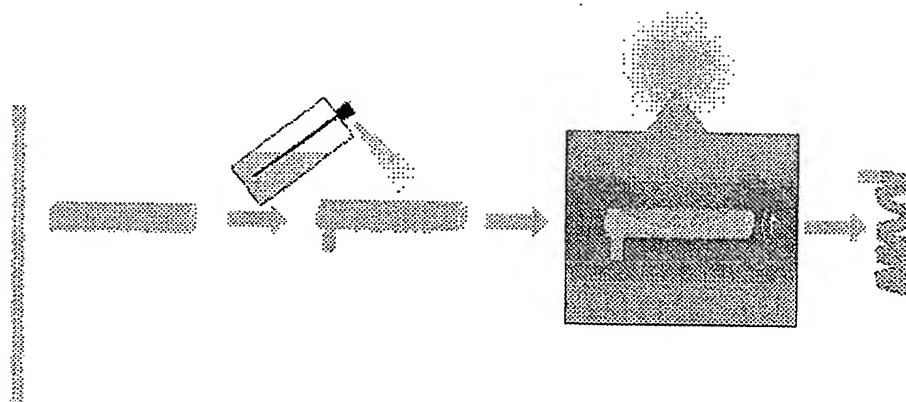
anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} erfolgt.

13. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- 5 - eine durch ein Verfahren nach Anspruch 12 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- 10 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
14. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 12 programmierten Frisur
- 15 (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt wird
- in eine neue Form gebracht wird und
- anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine
- 20 Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer P einen
- 25 Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von T_{trans} mindestens 20 beträgt.
16. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens einen
- 30 Wirkstoff, ausgewählt aus Makromeren M gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 5 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Wirkstoffs, ausgewählt aus Makromeren mit nur einer end- oder
10 seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe, Polymeren P gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen, enthalten ist.
- 15 19. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W-
20 oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
20. Verwendung von Makromeren M gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Haarbehandlung.

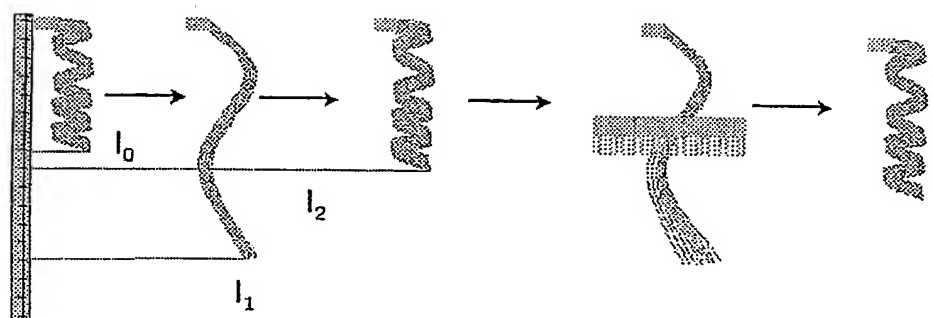
1/1

Figur 1:



5

Figur 2:



10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G63/06 A61K7/48 A61K7/11		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHEKHAR P ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08) column 2, lines 50-61; examples column 17, lines 32-48; claims -----	16-20
X	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) page 23, lines 26,27; claims; table 2 -----	16-19
X	YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, vol. 31, 26 November 1998 (1998-11-26), pages 8766-8774, XP002305027 page 8773; figure 1; table 5 ----- -/-	16-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November 2004		Date of mailing of the international search report 29/11/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) claims; examples 16-22 -----	16-19
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) - & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract -----	1-20
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 the whole document -----	1-20
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) paragraphs '0004!, '0010! - '0014!, '0164! -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5618850	A	08-04-1997	CA 2214884 A1 EP 0814815 A1 JP 11502228 T WO 9629080 A1 US 6261544 B1 US 5879688 A	26-09-1996 07-01-1998 23-02-1999 26-09-1996 17-07-2001 09-03-1999
WO 9942147	A	26-08-1999	AT 266434 T AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 DE 69917224 D1 DE 69917224 T2 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 RU 2215542 C2 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A	15-05-2004 29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 17-06-2004 09-09-2004 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 10-11-2003 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000
US 6203802	B1	20-03-2001	FR 2659554 A1 US 2001010824 A1 AT 123219 T CA 2038331 A1 DE 69110070 D1 DE 69110070 T2 DK 447318 T3 EP 0447318 A1 ES 2072563 T3 JP 2676281 B2 JP 5148129 A ZA 9101933 A	20-09-1991 02-08-2001 15-06-1995 17-09-1991 06-07-1995 12-10-1995 02-10-1995 18-09-1991 16-07-1995 12-11-1997 15-06-1993 24-12-1991
JP 04041416	A	12-02-1992	NONE	
US 2003124074	A1	03-07-2003	FR 2832719 A1 EP 1448646 A2 WO 03046032 A2	30-05-2003 25-08-2004 05-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007801

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/06 A61K7/48 A61K7/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G A61K A61Q

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHEKHAR P ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) Spalte 2, Zeilen 50-61; Beispiele Spalte 17, Zeilen 32-48; Ansprüche -----	16-20
X	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 23, Zeilen 26,27; Ansprüche; Tabelle 2 -----	16-19
X	YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, Bd. 31, 26. November 1998 (1998-11-26), Seiten 8766-8774, XP002305027 Seite 8773; Abbildung 1; Tabelle 5 ----- -/-	16-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20. März 2001 (2001-03-20) Ansprüche; Beispiele 16-22 -----	16-19
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) - & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-20
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 das ganze Dokument -----	1-20
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Absätze '0004!, '0010! - '0014!, '0164! -----	1-20

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5618850	A	08-04-1997	CA 2214884 A1 26-09-1996
		EP 0814815 A1 07-01-1998	
		JP 11502228 T 23-02-1999	
		WO 9629080 A1 26-09-1996	
		US 6261544 B1 17-07-2001	
		US 5879688 A 09-03-1999	
WO 9942147	A	26-08-1999	AT 266434 T 15-05-2004
		AU 751861 B2 29-08-2002	
		AU 2784599 A 06-09-1999	
		BR 9907968 A 17-10-2000	
		CA 2316190 A1 26-08-1999	
		DE 69917224 D1 17-06-2004	
		DE 69917224 T2 09-09-2004	
		EP 1056487 A1 06-12-2000	
		HU 0100466 A2 28-06-2001	
		JP 2002503524 T 05-02-2002	
		PL 342899 A1 16-07-2001	
		RU 2215542 C2 10-11-2003	
		TR 200002450 T2 22-01-2001	
		WO 9942147 A1 26-08-1999	
		US 6160084 A 12-12-2000	
US 6203802	B1	20-03-2001	FR 2659554 A1 20-09-1991
		US 2001010824 A1 02-08-2001	
		AT 123219 T 15-06-1995	
		CA 2038331 A1 17-09-1991	
		DE 69110070 D1 06-07-1995	
		DE 69110070 T2 12-10-1995	
		DK 447318 T3 02-10-1995	
		EP 0447318 A1 18-09-1991	
		ES 2072563 T3 16-07-1995	
		JP 2676281 B2 12-11-1997	
		JP 5148129 A 15-06-1993	
		ZA 9101933 A 24-12-1991	
JP 04041416	A	12-02-1992	KEINE
US 2003124074	A1	03-07-2003	FR 2832719 A1 30-05-2003
		EP 1448646 A2 25-08-2004	
		WO 03046032 A2 05-06-2003	